



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 33 478 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 D 3/00**  
C 01 F 5/00  
C 01 F 11/00  
A 62 D 3/00

21 Aktenzeichen: 100 33 478.4  
22 Anmeldetag: 10. 7. 2000  
43 Offenlegungstag: 21. 6. 2001

DE 100 33 478 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:  
Krupp, Ralf, Dr., 31303 Burgdorf, DE

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 Verfahren zur Sanierung und stofflichen Verwertung von Rückstandshalden der Kali- und Steinsalzindustrie

57 Bei der Aufbereitung von Kali-Salzen entstehen große Rückstandshalden, überwiegend aus unreinem Steinsalz. Bisherige Sanierungsversuche beschränken sich im wesentlichen auf Abdeckungs- und Begrünungs-Versuche. Die Erfindung dient der Total-Sanierung von Rückstandshalden der Kali-Industrie, wobei die enthaltenen Salze mit wirtschaftlichem Gewinn stofflich verwertet werden. Das größtenteils (> 95%) aus NaCl bestehende Haldenmaterial wird in Wasser gelöst und die gesättigte Salzlösung wird in mehreren Schritten geklärt und durch Fällungsreaktionen gereinigt. Durch Kristallisation wird der größte Teil des NaCl gewonnen. Die verbleibende Restlösung wird entweder zum Anfang des Prozesses zurückgeführt oder anderweitig auf die angereicherten Inhaltsstoffe weiterverarbeitet. Das Prozesswasser wird im Kreislauf geführt. Durch Ausbildung der Klärbecken als Sonnenkollektoren kann ein Teil des Wärmebedarfs aus Sonnenenergie abgedeckt werden. Nach Abtragung der Rückstandshalde kann die Haldenfläche rekultiviert werden. Sanierung von Rückstandshalden der Kali-Industrie und anderen Salzhalden, sowie stoffliche Verwertung von Salzen.

DE 100 33 478 A 1

Die Erfindung dient sowohl der Sanierung von Rückstandshalden der Kali- und Steinsalz-Industrie wie auch der stofflichen Verwertung von darin enthaltenen, oder im laufenden Betrieb anfallenden Aufbereitungs-Abfällen, hauptsächlich NaCl. Es handelt sich im wesentlichen um einen chemischen Auflösungs-, Reinigungs- und Kristallisations-Prozess, mit dem Ziel die Aufbereitungs-Rückstände, bzw die Rückstandshalden zu beseitigen und marktfähige Salz-Produkte herzustellen.

Sinngemäß ist die Erfindung auch auf Salzhalden anwendbar, die durch Hohlraumschaffung für Untertagedeponien (radioaktive Abfälle, Sondermüll) anfallen, oder auf Rückstände von Bergwerken, die hauptsächlich auf Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) betrieben werden.

#### Hintergrund für die Erfindung und Stand der Technik

Kalisalze kommen in der Natur immer vermengt mit Steinsalz und z. T. anderen Salzmineralen vor. Daher wird nach verschiedenen Aufbereitungsverfahren eine selektive Abtrennung der Kalisalze betrieben, während die Aufbereitungsreste, hauptsächlich Steinsalz, als Abfall betrachtet werden. Es ist stets das Ziel, möglichst wenig Aufwand in das Steinsalz selbst zu stecken, z. B. es aufzulösen. Beispiele sind das Heißlöse-Verfahren und das Flotationsverfahren. Dort wird mit gesättigten NaCl-Lösungen gearbeitet, um eine Auflösung des Steinsalz-Anteiles im Rohsalz zu unterdrücken. Bei dem elektrostatischen ESTA-Verfahren wird völlig trocken gearbeitet; das Steinsalz wird aber trotzdem in der Regel verworfen, weil es zu viele Verunreinigungen (Ton, Anhydrit, etc.) und Verwachsungen enthält.

Seit dem Beginn des Bergbaus auf Kalisalz sind daher durch Aufbereitungsrückstände an vielen Orten riesige Salzhalden aufgeschüttet worden. Zur Reduzierung der Salzfracht in Flüssen und der Verringerung der in geologischen Formationen versenkten Abfall-Laugen, wurden in den vergangenen 20 Jahren weitreichende Umstellungen in der Aufbereitungstechnik vorgenommen. Die Folge davon ist aber, daß nun gegenüber früher noch erheblich mehr Rückstandssalze aufgehaldet werden müssen (Kali und Salz GmbH, 1997, p. 10 f.).

Im Bereich der Halden entstehen durch Niederschläge hoch salzhaltige Abwässer, die z. T. versickern und das Grundwasser versalzen bzw. in Oberflächengewässer eingeleitet werden. Als temporäre Maßnahme werden diese Haldenabwässer auch in tiefer liegende geologische Schichten versenkt, oder zur Flutung von Salzbergwerken verwendet. Durch Wind-Erosion gelangen Salzpartikel von den Halden in die Umgebung und führen in Verbindung mit Feuchtigkeit zu verstärkten Korrosionserscheinungen. Die z. T. über 100 Meter hohen Halden stören das Landschaftsbild und nehmen erhebliche Flächen in Anspruch.

Bisherige Sanierungs- bzw. Verwahrungs-Maßnahmen beschränken sich auf eine Minderung der Umweltschäden durch Abdeckungs-Maßnahmen und Begrünungs-Versuche (Schmeisky und Lenz, 1998; Podlacha, 1999), oder durch Folgenutzung der Flächen und Beseitigung der salzhaltigen Haldenabwässer (z. B. als Bauschutt-Deponie, Friedrichshall bei Sehnade (Spier und Ruck, 1997)). In Sonderfällen werden Teile von Halden als Versatz in Bergwerken verwendet (z. B. im Versuchs-Endlager für schwach- und mittelaktive radioaktive Abfälle, Asse (GFS-Forschungszentrum, 1998)).

Demgegenüber wird eine generelle Rückführung der Halden in die untertägigen Hohlräume der Salzbergwerke aus technischen, volumetrischen und wirtschaftlichen Gründen von der Kali- und Salzindustrie, mit Billigung der Bergbehörden, abgelehnt (Spier und Ruck, 1997). Die Rückstandshalden werden als eine "besondere Problematik" gesehen, deren "bergbehördliche Abwicklung . . . letztlich im Wege des Abschluß-Betriebsplanverfahrens" erfolgt (Spier und Ruck, 1997). In einer Informationsschrift der Kali-Industrie (Kali und Salz GmbH, 1997, p. 24) heißt es: "Salzhalden sind Kennzeichen der Kaliwerke, weil in der Regel so viel unverwertbares Salz (vorwiegend Steinsalz) bei der Aufbereitung der Rohsalze anfällt, daß es nicht durch Einbringen in leere Grubenbaue (Versatz) oder -anderweitig entsorgt oder par wirtschaftlich verwertet werden kann.

Eine Beseitigung der Halden durch stoffliche Verwertung erfolgt bis heute also nicht, obwohl viele Halden zum größten Teil (> 95%) aus Steinsalz (NaCl) bestehen, welches nach entsprechender Reinigung im Zuge der Sanierung einen großen wirtschaftlichen Wert darstellt, der z. T. mehrere Milliarden DM pro Halde ausmacht! Trotzdem wird Steinsalz durch aufwendigen, energie-intensiven Untertage-Bergbau gewonnen, teilweise auch durch Solungs-Bergbau und (außerhalb Deutschlands) durch flächen-intensive Meerwasser-Salinen. Der Abbau von Steinsalz erfolgt teolweise in den Kali-Bergwerken, in dem man besonders reine Steinsalz-Partien abseits der Kali-Lager herein gewinnt, oder in eigenen Steinsalz-Bergwerken.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß die Produktion von NaCl in Deutschland ca. 12 Mill. t pro Jahr beträgt, wovon bergmännisch gewonnenes Steinsalz allein ca. 6 Mill. t pro Jahr ausmacht. Durch die Verwertung der Rückstandshalden wäre also auch eine Vermeidung von Bergbau an anderer Stelle möglich.

Produktion*)	1994	1995	1996	1997	1998
Steinsalz	4,725	6,414	7,837	6,306	5,548
Siedesalz	0,801	0,967	0,999	1,128	1,123
in Sole	5,006	5,050	5,015	5,420	5,440

\*) Deutschland, in Millionen Tonnen (British Geological Survey, 1999)

Das technische Problem besteht darin, Methoden, die aus anderen Gebieten der Chemie- und Aufbereitungstechnik

und der Solartechnik vom Prinzip her bekannt sind, auf die neue Aufgabe der Total-Sanierung, oder zumindest Teil-Sanierung, von Rückstandshalden zu übertragen und zu adaptieren.

## Ablauf der Halden-Sanierung bzw. der Rückstands-Verwertung (Fig. 1)

5

### Lösen

Es ist das Ziel, die Rückstände aufzulösen und Halden nach und nach durch Auflösung abzutragen. Durch jahrzehntelange Einwirkung von Feuchte und Niederschlag sind die überwiegend aus Salzen (ca. 95% NaCl, ca. 2% KCl,  $\pm$  Kieserit, Anhydrit, Gips, Magnesit, Quarz, Ton, bergbaufremde Stoffe, . . .) bestehenden Rückstands-Halden zu einer festen Masse rekristallisiert. Das so verfestigte Haldenmaterial wird daher im ersten Schritt maschinell (z. B. Steinbruch-Betrieb, schneidende Abbaufahrten) und/oder durch Pumpbetrieb (Wasserstrahl, Beregnung, etc.) abgetragen und die Salze mit Wasser in Lösung gebracht. Das Lösen kann entweder in eigens hergestellten Becken, und/oder auf der Halde selbst, beispielsweise in anzulegenden Rinnensystemen oder Beregnungssystemen, erfolgen.

15

### Klären

In nachgeschalteten Absetz- und Klärbecken wird aus der schlammbeladenen Suspension eine weitgehend klare, gesättigte Lösung hergestellt ( $\Rightarrow$  Lösung A, hauptsächlich NaCl, untergeordnet KCl,  $MgCl_2$ ,  $CaSO_4$ , KBr, . . .). Die Lösung wird von den unlöslichen Anteilen wie Ton, Gips, etc., bzw. langsam löslichen Anteilen wie z. B. Kieserit, durch Sedimentieren, Dekantieren, Abziehen und Filtrieren getrennt.

20

Versuche mit diversen Materialproben von Rückstandshalden haben ergeben, daß innerhalb von 24 Stunden praktisch eine vollständige Abklärung der Lösung stattfindet. Die befürchtete Bildung stabiler, schwer zu brechender Kolloid-Suspensionen ist aufgrund der hohen Elektrolyt-Konzentration offenbar kein Problem. In diesem Verfahrensschritt werden außerdem Schäume (s. u.) von der Lösung abgetrennt, indem die Lösung unterhalb der Schaumschicht abgezogen wird.

25

### Ausfällen

"Klassische Methoden" (Reimer und Thieme, 1982): Kalk-Soda-Verfahren: Durch Zugabe von Kalkmilch werden gelöste Magnesium-Ionen als Hydroxid und gelöstes  $CaSO_4$  teilweise als Gips oder Anhydrit ausgefällt. In einem nächsten Schritt wird durch Zugabe von Soda das verbliebene gelöste Calcium weitgehend als Carbonat gefällt und abgetrennt.

30

### Lauge-Soda-Verfahren

Durch Zugabe von NaOH werden gelöste Magnesium-Ionen als Hydroxid. In einem nächsten Schritt wird durch Einleiten von  $CO_2$  (z. B. Rauchgas) das verbliebene gelöste Calcium weitgehend als Carbonat gefällt und abgetrennt.

35

### "Alternative Methode"

Alternativ kann Kalkmilch (Brantkalk) aber auch schon dem Auflöse-Wasser zugegeben werden, so daß die Fällungsprodukte direkt mit dem Schlamm absedimentieren können. Vorteilhaft ist auch, daß Kieserit-Körner sich dabei mit einer Haut von  $Mg(OH)_2$  überziehen und Gips- bzw. Anhydrit-Körner mit einer Haut von  $Ca(OH)_2$ , die eine Auflösung dieser Phasen erschweren und verlangsamen. Nach Abtrennung der Lösung wird durch Einleitung von  $CO_2$  (z. B. Rauchgas des Blockheizkraftwerkes, oder Umgebungsluft) neutralisiert und das verbliebene gelöste Calcium teilweise als Carbonat gefällt und abgetrennt. Zur Entfernung von noch in Lösung verbliebenem  $CaSO_4$  wird die Lösung nun mit Kristallkeimen geimpft und erhitzt, z. B. auf  $150^\circ C$ , wodurch über 90% des  $CaSO_4$  als Anhydrit abgeschieden wird, bevor die Lösung in die Vakuum-Kristallisation geht.

40

45

### NaCl-Kristallisation

50

Die geklärte, gefilterte und vorerwärmte Lösung ( $\Rightarrow$  Lösung B) wird bei erhöhten Temperaturen eingedampft, wobei der größte Teil des gelösten NaCl durch Kristallisation in Vakuum-Kristallisatoren mit Mehrstufen-Verdampfung oder Brüdenkompression gewonnen wird. Bei ausreichend großem Flächenangebot und günstigen klimatischen Voraussetzungen könnte aber auch eine solare Eindampfung erfolgen. Die Eindampfung erfolgt bis zur Sättigung bezüglich weiterer Salz-Phasen (z. B. KCl,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , oder  $NaK_3(SO_4)_2$ ). Die bis dahin anfallenden NaCl-Kristalle werden abgetrennt, evtl. gemahlen, gewaschen, klassiert, zentrifugiert, getrocknet und zum fertigen Produkt verarbeitet (Vakuum-Salz). (Vergleiche Emons und Walter (1984); Ullmann, 17: 194 ff.)

55

### Produkte/Restsalze

60

An dieser Stelle des Prozesses ist bereits ca. 95% des eingesetzten Rückstandsmaterials zu Vakuum-Salz verwertet. Die nach Abtrennung der NaCl Kristalle verbleibende Lösung ( $\Rightarrow$  Lösung C) enthält noch Reste von KCl, NaCl,  $Na_2SO_4$ , KBr,  $Na_2CO_3$ , etc. Diese Lösung kann z. B. vollständig eingedampft und mit anderen Trennverfahren (z. B. Heißlöse-Verfahren, ESTA, Flotation, etc.; Vergleiche Singewald (1988 und 1991)) weiter auf Haupt- und Nebenbestandteile verarbeitet werden.

65

Falls, rohstoffbedingt, keine wirtschaftlich verwertbare Stoffmengen in der Restlösung C anfallen, kann Lösung C zeitweise auch wieder an den Anfang des Kreislaufs zurückgeführt werden, bis eine verwertbare Aufkonzentrierung stattgefunden hat. Die Weiterverarbeitung von Lösung C auf andere Salze wird im Vergleich zu NaCl aber immer eine

5      Auflöse-Versuche mit diversen Proben von Rückstandshalden haben gezeigt, daß sich auf der Lösung relativ stabile  
Schäume bilden können, die auch noch nach Tagen nicht vollständig zusammengefallen sind. Die Bildung von Schäu-  
men rührt unter anderem daher, daß die Rückstandshalden geringe Anteile von oberflächenaktiven Flotations-Reagen-  
zien sowie Hilfsstoffen für das ESTA-Verfahren (elektrostatisches Trennverfahren) enthalten können. Falls es sich um  
umweltschädliche Stoffe in relevanten Mengen handelt, müssen diese zerstört oder entsorgt werden; andernfalls können  
10      die Schäume auch zusammen mit den Schlämmen rekultiviert, d. h. durch natürliche Abbauprozesse unschädlich ge-  
macht werden.

15 Als Reststoffe des hier vorgeschlagenen Prozesses fallen Schlämme an, im wesentlichen bestehend aus Ton, Gips, Anhydrit, Magnesium-Hydroxiden/-Carbonaten und Calciumcarbonat, evtl. Kieserit-Resten. Typischerweise sind dies weniger als 5 Prozent des ursprünglichen Haldenvolumens. Weiterhin fallen voraussichtlich geringe Mengen von Filtersanden an, die zur Abtrennung von Ton etc. eingesetzt werden sollen. Diese pumpfähigen Schlämme und Filtersande könnten z. B. als Versatz in die Bergwerke zurück gebracht werden, oder nach Entwässerung und Entsalzung deponiert und  
20 rekultiviert werden.

25 Wärmehaushalt

Die am Ende der Vakuum-Kristallisationsprozesse anfallenden Brüden werden daher zur Vorwärmung der Lösung B verwendet, das kondensierte Wasser wird zur Lösung von neuem Haldenmaterial im Kreislauf geführt. Die trotz Kreislaufführung unvermeidlichen Wärmeverluste (Wärmeleitung, Verdunstung) müssen durch externe Wärmezufuhr, z. B. solar (s. u.) und/oder durch Abwärme aus einem zu errichtenden Blockheiz-Kraftwerk (BHKW) ausgeglichen werden. 35 Der überschüssige Strom des BHKW kann ins Netz eingespeist werden. Hierdurch kann sich das Blockheizkraftwerk praktisch selbst finanzieren.

Die verschiedenen Abklärbecken haben eine große Fläche und können daher optional als Sonnen-Kollektoren konstruiert werden. Hierzu würden die Becken z. B. als flache, schwarze Folienbecken ausgeführt werden, die gegen den Untergrund wärmeisoliert sind (z. B. durch Polystyrolschaum-Schicht) und nach oben durch eine lichtdurchlässige und wärmedämmende Abdeckung durch Nutzung des Treibhaus-Effekts als Sonnenkollektor wirken.

Aufgrund der Kreislaufführung des Wassers und der Nutzung von Niederschlagswasser wird, trotz einiger Verluste (Verdunstung, Haftwasser an Kristallisat) voraussichtlich kein zusätzliches Wasser benötigt. Sollte sich durch Nutzung des gesammelten Haldenabwassers (Niederschlag) dagegen ein Wasserüberschuss einstellen, so könnte durch Ableitung von kondensiertem Brüdenwasser (praktisch destilliertes Wasser) die Wasserbilanz im Prozess ausgeglichen werden.

55 Nach Abtragung und Verwertung der Halde bleibt eine Fläche mit stark versalzene Boden zurück. Diese Salze werden aber im Laufe einiger Jahre auf natürlichem Wege durch Niederschlag ausgewaschen. Durch Aufbringung der entwässerten und salzfrei gewaschenen Schlämme aus dem Halden-Recycling und Einarbeitung von organischem Material, z. B. Klärschlamm, kann eine Rekultivierung der Fläche erfolgen.

Die vorgestellte Erfindung besteht aus einer Reihe von Einzelschritten, die zum Teil Stand der Technik sind. Der innovative Wert der Erfindung liegt daher überwiegend in dem neuen Einsatzgebiet (Sanierung, Recycling) und in der Art und Weise und der Reihenfolge der Verknüpfung der einzelnen Prozess-Schritte miteinander.

Das seit langem bekannte Heißflöseverfahren hat demgegenüber die Gewinnung von KCl durch selektive Auflösung zum Ziel, während NaCl und weitere Bestandteile verworfen werden (daher die großen Rückstandshalden).

Das Vakuumsalz-Verfahren ist bislang mit dem Ziel der Gewinnung von hochwertigem NaCl aus Steinsalz und aus Solungslaugen des Kavernenbaus eingesetzt worden; die Verwendung zur Sanierung von Rückstandshalden und zu deren stofflicher Verwertung ist dagegen neu. Das Ziel des hier vorgestellten Verfahrens ist primär die Sanierung der Rückstandshalden und das quasi vollständige stoffliche Recycling der enthaltenen Salze. Das Ziel ist nicht die Primärgewinnung von Rohstoffen.

Wesentliche verfahrenstechnische Unterschiede zum Vakuumsalz-Verfahren bestehen auch in dem Zeitpunkt der Zugabe von Brantkalk bei der "Alternativen Methode", sowie in der Anhydrit-Fällung durch Erhitzung der Lösung vor der Vakuum-Kristallisation.

Weiterhin bestehen gewisse Beziehungen zu Meerwasser-Salinen, insbesondere was die Verwendung von Sonnenwärme betrifft. Während in Salinen die Sonnenwärme im wesentlichen in einem quasi isothermen Prozess zur Wasserverdampfung aus offenen Becken eingesetzt wird, dient die Ausbildung der Klärbecken als Sonnenkollektoren hier (zunächst) nicht der Verdampfung von Lösungsmittel (Verdampfung und Übersättigung wäre an dieser Stelle sogar unerwünscht), sondern der Wärmegewinnung. Die Wasserverdampfung wird vielmehr anschließend durch Erzeugung eines partiellen Vakuums bei erhöhter Temperatur im Kristallisator bewirkt.

#### Durchgerechnete Beispiele

Anhand der Rückstandshalde des Kali- und Steinsalz-Bergwerks Riedel/Niedersachsen bei Wathlingen (Landkreis Celle) soll eine quantitative Betrachtung der Erfindung erfolgen.

Basisdaten zur Halde (Quelle: überwiegend Schmeisky und Lenz, 1998)

Volumen 11,4 Mill. m<sup>3</sup>

Masse 24,5 Mill. t

Haldenfläche 0,247 km<sup>2</sup> (= 24,7 ha)

Höhe Halden-Basis 43,75 m NN

Höhe Halden-Gipfel 139,9 m NN

Zusammensetzung:

NaCl (Halit) ~94% (~23 Mill. t)

KCl (Sylvin) ~1-3% (240.000-720.000 t)

MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (Kieserit) ~0,5% (~125.000 t)

Ton ~0,2% (~50.000 t)

Gips, Anhydrit ?

Holz, Müll ?

Niederschlag auf Halde ~150.000 m<sup>3</sup>/a (= 17 m<sup>3</sup>/h)

Haldenabfluss 46.000 m<sup>3</sup>/a (= 5,3 m<sup>3</sup>/h)

Versenkte Haldenwässer 28.000 m<sup>3</sup>/a (= 3,2 m<sup>3</sup>/h)

#### Anmerkung

Die folgenden Gleichgewichts-Berechnungen (Modelle (1) und (2)) wurden mit dem Programm PHRQPITZ des US. Geological Survey durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Code zur Minimierung der Gibbs'schen Freien Energie des Systems. Aktivitäts-Koeffizienten werden nach der Methode von Pitzer (Siehe Plummer et al. 1988; Harvie und Weare, 1980) berechnet.

#### Gleichgewichtsmodell (1): Auflösung in Wasser

Eine Lösung des Haldenmaterials, die bezüglich Halit, Gips und CO<sub>2</sub> (Luft) gesättigt ist und das vorhandene KCl und MgSO<sub>4</sub> vollständig löst, hat etwa die folgende Zusammensetzung:

<b>Lösung A(1)</b>	<b>mol/kg H<sub>2</sub>O</b>	<b>g/kg H<sub>2</sub>O</b>
Ca	3.91E-02	1.57
Mg	1.40E-02	0.34
Na	6.01E+00	138
K	1.01E-01	3.95
Cl	6.11E+00	217
HCO <sub>3</sub>	5.28E-06	3.22E-04
SO <sub>4</sub>	5.31E-02	5.10
pH	5.28	-----
Σ	-----	361

Nach Zugabe von (z. B.) 0,12 mol NaOH (4,8 Gramm pro kg H<sub>2</sub>O) erhöht sich der pH-Wert auf 12,44. Als Folge fällt Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> und ein wenig NaCl aus. Die Lösung wird abgetrennt und hat dann folgende Zusammensetzung:

	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O
5 Ca	1.22E-02	0.49
Mg	2.57E-07	6.25E-06
Na	6.10E+00	140
K	1.01E-01	3.95
10 Cl	6.08E+00	216
HCO <sub>3</sub>	5.28E-06	3.22E-04
SO <sub>4</sub>	5.31E-02	5.10
pH	12.44	-----
15 Σ	-----	366

Durch Einwirken von CO<sub>2</sub> aus der Luft, oder aus Rauchgas (Berechnungsgrundlage: pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-3.5</sup> bar) wird verbliebenes Ca als CaCO<sub>3</sub> ausgefällt, so daß die Lösung schließlich folgende Zusammensetzung hat:

20 <b>Lösung B(1)</b>	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O
Ca	4.44E-05	1.78E-03
Mg	2.57E-07	6.25E-06
25 Na	6.11E+00	140
K	1.01E-01	3.95
Cl	6.10E+00	216
HCO <sub>3</sub>	1.06E-02	0.65
30 SO <sub>4</sub>	5.31E-02	5.10
pH	8.84	-----
Σ	-----	365

35 Nach diesem Schritt ist die Lösung weitestgehend von Mg und Ca gereinigt. Die Lösung wird nun bis zur Sättigung mit einer weiteren Salz-Phase eingedampft. In unserem Beispiel ist dies das K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Arkanit), sowie Spuren von Calcit und Dolomit. Die Arkanit-Sättigung tritt bei einer 24fachen Verringerung des Wasseranteils von anfangs 1000 g auf 41,5 g ein. Bis zu diesem Punkt fallen 5,8 mol (339 g) NaCl-Kristalle aus.

Die verbleibende Lösung C(1) (41.5 g H<sub>2</sub>O) hat folgende Zusammensetzung:

40 <b>Lösung C(1)</b>	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O
Ca	8.72E-06	3.49E-04
45 Mg	1.37E-06	3.33E-05
Na	7.37E+00	169.5
K	2.43E+00	95.0
Cl	6.92E+00	245.7
50 HCO <sub>3</sub>	1.67E-01	10.2
SO <sub>4</sub>	1.28E+00	122.9
pH	10.12	-----
Σ	-----	643.3

55 Gegenüber der Lösung B(1) (ursprünglich 1 kg H<sub>2</sub>O) verbleiben folgende Stoffmengen in Lösung C(1):

60

65

<b>Lösung C(1)</b>	mol	Gramm	
H <sub>2</sub> O	2.31	41.5	
Ca	3.62E-07	1.45E-05	5
Mg	5.68E-08	1.38E-06	
Na	3.06E-01	7.04	
K	1.01E-01	3.95	10
Cl	2.87E-01	10.19	
HCO <sub>3</sub>	6.95E-03	0.42	
SO <sub>4</sub>	5.31E-02	5.10	
Σ (ohne Wasser)	-----	26.7	15

Somit fallen in diesem Beispiel rechnerisch in einem Durchgang 339 g reines NaCl und 26,7 g Restsalze pro kg Wasser an, im wesentlichen NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In diesem Fall wäre also eine Weiterverarbeitung auf die Sulfatsalze angebracht, die hier aber nicht weiter ausgeführt werden soll.

Gleichgewichtsmodell (2): Auflösung in 0.01 molarer Ca(OH)<sub>2</sub> Lösung

Eine Lösung des Haldenmaterials, die bezüglich Halit, Gips und CO<sub>2</sub> (Luft) gesättigt ist, das vorhandene KCl vollständig löst, die Auflösung von Kieserit (MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) aber durch Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> Häutchen unterdrückt wird, hat etwa die folgende Zusammensetzung:

<b>Lösung A(2)</b>	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O	
Ca	5.13E-02	2.06	
Mg	5.49E-07	1.33E-05	30
Na	6.01E+00	138	
K	1.01E-01	3.95	
Cl	6.11E+00	217	
SO <sub>4</sub>	4.13E-02	3.97	35
pH	12.14	-----	
Σ	-----	365	

Nach Reaktion der abgetrennten Lösung mit Kohlendioxid der Luft bei pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-3.5</sup> bar (oder aus Rauchgas) stellt sich ein pH-Wert von 7.32 ein und es fallen 9.88 Millimol Calcit pro kg Wasser aus. Die Lösung hat dann folgende Zusammensetzung:

<b>Lösung B(2)</b>	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O	
Ca	4.14E-02	1.66	45
Mg	5.49E-07	1.33E-05	
Na	6.02E+00	138.5	
K	1.01E-01	3.95	50
Cl	6.12E+00	217.3	
HCO <sub>3</sub>	2.28E-04	0.014	
SO <sub>4</sub>	4.13E-02	3.97	55
pH	7.32	-----	

Nach diesem Schritt ist die Lösung weitestgehend von Mg und teilweise von Ca gereinigt. Durch Erhitzung der Lösung auf 100°C wird der größte Teil (ca. 86%) des noch gelösten CaSO<sub>4</sub> als Anhydrit gefällt.

	dto.	mol/kg H <sub>2</sub> O	g/kg H <sub>2</sub> O
5	Ca	6.01E-03	0.24
	Mg	5.49E-07	1.33E-05
	Na	6.57E+00	151.1
	K	1.01E-01	3.95
10	Cl	6.67E+00	236.8
	HCO <sub>3</sub>	9.04E-05	5.51E-03
	SO <sub>4</sub>	5.92E-03	0.57
	pH	7.75	-----

15

Nach Abtrennung des gefällten Anhydrits wird die Lösung nun bis zur Sättigung mit einer weiteren Salz-Phase z. B. bei 80°C in Vakuum-Kristallisatoren eingedampft. In unserem Beispiel ist die nächste Gleichgewichtsphase das KCl (Sylvin). Bis zur Sylvin-Sättigung fallen 6.33 mol (370 g) NaCl pro kg Wasser, sowie Spuren von Calcit (9.4E-05 mol/kg Wasser) und Anhydrit (5.4E-03 mol/kg Wasser) aus. Die Sylvin-Sättigung tritt bei einer 22fachen Verringerung des Wasseranteils von anfangs 1000 g auf 45 g ein.

20

Gegenüber der Lösung B(2) (ursprünglich 1 kg H<sub>2</sub>O) verbleiben folgende Stoffmengen in Lösung C(2):

	Lösung C(2)	mol	g
25	H <sub>2</sub> O	2.51	45.2
	Ca	5.19E-04	0.021
	Mg	5.49E-07	1.33E-05
30	Na	2.42E-01	5.57
	K	1.01E-01	3.95
	Cl	3.43E-01	12.18
	HCO <sub>3</sub>	4.18E-06	0.025
35	SO <sub>4</sub>	5.17E-04	0.050
	Σ (ohne Wasser)	-----	21.77

Die gewonnene NaCl-Menge ist in diesem Beispiel (2) ungefähr gleich groß wie im Beispiel (1). Der wesentliche Vorteil gegenüber Beispiel (1) ist der geringere Basenverbrauch und der Ersatz teurer NaOH durch billigen Branntkalk. Kieserit geht gar nicht erst in Lösung. Außerdem wird die CaSO<sub>4</sub> Fällung durch Überhitzung der Lösung erzielt, nicht durch zu dosierte Chemikalien. Durch die weitgehende Entfernung der Sulfat-Ionen durch Anhydrit-Abscheidung tritt hier eine Sylvin-Sättigung vor einer Arkanit-Sättigung ein.

40

In technischen Maßstäben gilt für beide Modelle: Um 1.000 kg (1 Tonne) Vakuum-Salz aus 1.042 kg Haldenmaterial zu gewinnen, werden rechnerisch ca. 2,95 m<sup>3</sup> Kreislauf-Wasser benötigt. Daraus werden außer NaCl noch ca. 26,7 bzw. 21,8 kg Restsalze zur Weiterverarbeitung gewonnen. Die restlichen 15 bzw. 20 kg sind Ton, sowie Gips, Anhydrit, Magnesiumkarbonat, Kalk, Kieserit, etc., die als Bergversatz oder zur Rekultivierung des ca. 30 ha großen Haldengeländes zur Verfügung stehen.

45

Bei einer Tagesproduktion von 2.000 t Vakuumsalz sind rund 6.000 m<sup>3</sup> Wasser pro Tag im Umlauf. Bei einer Abklärzeit von 2 Tagen wären also Becken mit einem Fassungsvermögen von 12.000 m<sup>3</sup> anzulegen.

50

Bei einer Tagesproduktion von 2000 t Vakuumsalz (730.000 t NaCl pro Jahr) ergibt sich für die Halde in Wathlingen eine Sanierungsdauer von 32 Jahren. Die Jahres-Produktion entspräche damit rund 6% der deutschen NaCl Jahres-Produktion insgesamt, und etwa 12% der Produktion von bergmännisch gewonnenem Steinsalz.

55

Vakuumsalz hat einen Handelswert von rund 200.- DM pro Tonne. Bei einem Salzinhalt in der Halde Wathlingen von 23 Millionen Tonnen ergibt dies einen Wert von 4,6 Milliarden DM. Andererseits liegen die Sanierungs- und Rückgewinnungskosten für das Haldenmaterial deutlich unterhalb von 200.- DM je Tonne, so daß mit erheblichen Gewinnen gerechnet werden darf.

#### Vorteile der Erfindung

60

Die vorliegende Erfindung zeigt, wie durch Abtragung und Auflösung des Haldenmaterials, Reinigung der Lösung und Rückgewinnung der Salze durch Kristallisation

65

- die Flächen durch Beseitigung der Salzhalden wieder vollständig nutzbar gemacht werden können (Flächen-Sanierung und -Recycling),
- die Versalzung der Gewässer und die Salzerosion gestoppt werden können (Altlasten-Sanierung),
- die Salze zu hochwertigen Produkten gereinigt und stofflich verwertet werden können (Schonung von Ressourcen, Stoff-Recycling, Wertschöpfung),
- durch Nutzung von Sonnenenergie und Abwärme und durch Wärme-Rückgewinnung der Energie-Einsatz opti-



miert werden kann (Klimaschutz),

- durch Vermeidung von Bergbau weitere Energie- und CO<sub>2</sub>-Emissionen, sowie weiterer Flächenverbrauch eingespart werden können (nachhaltiges Wirtschaften, Klimaschutz, Eindämmung des Flächenverbrauchs).
- betriebswirtschaftlicher und volkswirtschaftlicher Gewinn erzielt werden kann.

Durch die Erfindung wird eine neue Methode zur Verfügung gestellt, die es erlaubt, Rückstandshalden der Kali-Industrie und andere Salzhalden zu beseitigen und die darin enthaltenen Salze zu gewinnen. Der technische Aufwand für die Aufbereitung der Rückstands-Salze zu Vakuum-Salz mit dem hier vorgestellten Verfahren ist nicht größer als bei der Herstellung dieses Produktes aus traditionellen Rohstoffen. Rückstandshalden müssen aber nicht mehr bergmännisch gewonnen und zu Tage gefördert werden, woraus sich bereits ein wirtschaftlicher und ökologischer Vorteil gegenüber Steinsalzbergbau ergibt. Hinzu kommt die Beseitigung von Altlasten und das Flächen-Recycling. Kosten für langfristige Wasserhaltungs- und sonstige Verwahrungs-Maßnahmen entfallen hingegen mit der Sanierung.

Weiterhin wird gegenüber dem Stand der Technik der Salzaufbereitung vorgeschlagen, Branntkalk direkt dem Auflöse-Wasser am Prozess-Anfang hinzu zu dosieren um die Auflösung von Kieserit und tw. Gips/Anhydrit zu verhindern. Hierdurch ergeben sich Einsparungen an teurer Natronlauge oder Soda gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise.

Auch der Vorschlag, Anhydrit aufgrund seiner retrograden Löslichkeit durch Überhitzung der Lösung auszufällen, stellt eine Alternative zu der herkömmlichen Vorgehensweise dar. Bisher wird Ca chemisch gefällt, durch Zugabe entsprechender Mengen Natronlauge oder Soda, während Sulfat in der Restlösung verbleibt. Der Vorteil liegt wieder in der Einsparung teurer Natronlauge; ein Nachteil ist der höhere Wärme-Bedarf.

#### Quellenverzeichnis

Braitsch O (1971) Salt Deposits: Their Origin and Composition. Springer Verlag, 297 p.

British Geological Survey (1999) World Mineral Statistics 1994–1998. p. 223

Emons H, Walter H (1984) Mit dem Salz durch die Jahrtausende. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig), S. 208 ff.

GFS-Forschungszentrum (1998) Das Forschungsbergwerk Asse: Gegenwärtige und zukünftige Arbeiten. [www.gsf.de/OA/asse.html](http://www.gsf.de/OA/asse.html)

Harvie C, Weare J (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 : 981–997

Kali und Salz GmbH (1997) Umweltschutz bei der Kali und Salz GmbH – Eine aktuelle Bestandsaufnahme. Informationsschrift 4000.9.97 der Kali und Salz GmbH, Kassel, 27 S.

Plummer L, Parkhurst D, Fleming G, Dunkle S (1988) A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88–4153, 310 p. Podlacha G (1999) [www.wiz.uni-kassel.de/fgoen/deutsch/pilot.html](http://www.wiz.uni-kassel.de/fgoen/deutsch/pilot.html)

Reimer G, Thieme C (1982) Natriumchlorid. In Winnacker/Küchler, Chemische Technologie. Band 2: Anorganische Technologie I. 4. Aufl. (Carl Hanser Verlag München Wien, 481–494

Schmeisky H, Lenz O (1998) Zur Begründung von Rückstandshalden der Kaliindustrie – Ergebnisse einer 25jährigen Forschungsarbeit. *Glückauf* 134 (9): 501–515

Singewald A (1988) Produkte aus unseren Rohsalzen. *Kali und Steinsalz* 10 (1): 2–10

Singewald A (1991) Kalisalze und deren Aufbereitung. *Glückauf* 127 (9/10): 388–397

Spier H, Ruck H (1997) Verwahrung von Salzbergwerken – Ergebnisse und Konzepte. *Kali und Steinsalz* 12 (5): 169–179

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Auflage, Bd. 17 (1979), Bd. 13 (1977), Bd. 2 (1972), Verlag Chemie Weinheim New York

#### Patentansprüche

1. Sanierungsverfahren für Aufbereitungs-Rückstände, insbesondere Rückstandshalden, der Kali- und Steinsalz-Industrie, **dadurch gekennzeichnet**, daß enthaltene, leicht wasserlösliche Salze durch Auflösung gewonnen und stofflich verwertet werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verarbeitungs-Rückstände bzw. Rückstandshalden durch Auflösung enthaltener Salze in Wasser beseitigt oder verkleinert werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtragung von Salzhalden und die Auflösung von Rückstands-Salzen, allein oder in Kombination mit anderen Verfahren, durch Pumpbetrieb (Wasserstrahl, Beregnung, Abspülung, etc.) erfolgen kann.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Haldenabwässer aus Niederschlägen in den Prozesswasser-Kreislauf eingespeist werden können.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Prozess-Wärme durch Kreislauf-Führung des Prozess-Wassers (einschließlich Dampf) im Prozess rückgewonnen werden kann.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Absetz-, Klär- und/oder Vorrats-Becken für Lösungen, zum Zweck der Gewinnung von Sonnen-Wärme, als Sonnenkollektoren ausgebildet sein können.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Restsalz-Lösungen des Prozesses zum Zweck der Aufkonzentrierung enthaltener Salze zum Anfang des Löseprozesses zurück geführt werden können.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Basen-Zusätze, insbesondere Branntkalk oder Löschkalk (Ca(OH)<sub>2</sub>) (Kalkmilch) bereits dem Lösewasser am Prozess-Anfang zu dosiert werden können, mit der Folge der Ausfällung von Mg- und Ca-Verbindungen, der Vermeidung der Auflösung von Mg- und/oder Ca-Salzen, oder der Bildung von schwer oder langsam löslichen Überzügen auf Ca- und/oder Mg-Salzen des Bodenkörpers.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ca- und  $\text{SO}_4$ -Ionen durch Erhitzung der Lösung ausgeschieden werden können, als Folge des retrograden Löslichkeitsverhaltens von  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit) in Salzlösungen.

5

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

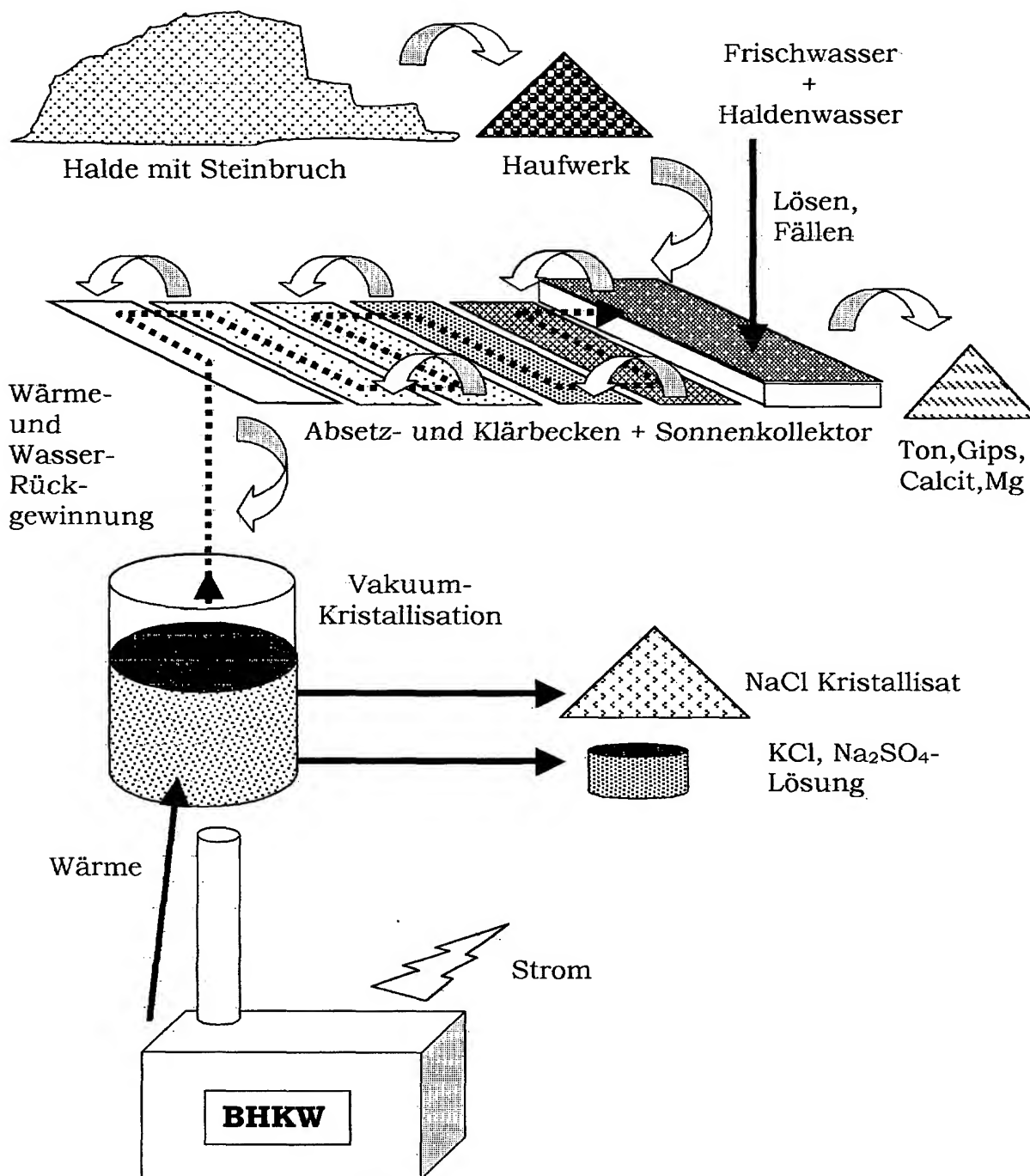


Fig. 1

## **Sanitization of processing residues from the potash and rock salt industry comprises dissolving out soluble salts and recovering them as useful products**

**Publication number:** DE10033478

**Publication date:** 2001-06-21

**Inventor:** KRUPP RALF (DE)

**Applicant:** KRUPP RALF (DE)

**Classification:**

**- International:** **C01D3/06; C01D3/08; C01D5/00; C01F11/46;  
C01D3/00; C01D5/00; C01F11/00; (IPC1-7): C01D3/00;  
A62D3/00; C01F5/00; C01F11/00**

**- European:** C01D3/06; C01D3/08; C01D5/00; C01F11/46

**Application number:** DE20001033478 20000710

**Priority number(s):** DE20001033478 20000710

**Report a data error here**

### **Abstract of DE10033478**

Process for sanitizing processing residues from the potash and rock salt industry comprises dissolving out soluble salts and recovering them as useful products.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide